

THOMSON  
DELPHION™

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

Library | Journals | Databases | My Account | Products

Search: Quick/Number Boolean Advanced Data

## The Delphion Integrated View

Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: View: INPADOC | Jump to:  | Go to: [Derwent](#)

**Title:** JP63145287A2: NOVEL UNSATURATED COMPOUND HAVING TRIPHENYLSIL

**Derwent Title:** New unsatd. cpd. with tri:phenyl:silyl gp. - is useful for optical plastics materials  
[\[Derwent Record\]](#)

**Country:** JP Japan

**Kind:** A

**Inventor:** UCHIDA KINGO;

**Assignee:** AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

**Published / Filed:** 1988-06-17 / 1986-12-06

**Application Number:** JP1986000291297

**IPC Code:** C07F 7/08; G03C 1/68; C08F 30/08;

**Priority Number:** 1986-12-06 JP1986000291297

**Abstract:** NEW MATERIAL: The compound of formula I [R is (meth)acryloyl, allyloxycarbonyl or allyl].  
EXAMPLE: 3-Acryloyloxypropyl triphenylsilane of formula II.  
USE: A radically polymerizable monomer giving a polymer having excellent transparency and high refractive index. The polymer is suitable as an optical material such as lens, prism, etc.  
PREPARATION: The compound of formula III which is an addition product of triphenylsilane and allyl acetate is hydrolyzed with an alkali and the resultant 3-hydroxypropyl triphenylsilane of formula IV is made to react with (meth) acryloyl chloride, etc., in the presence of a dehydrochlorination agent such as pyridine.  
COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

**Family:** None

**Other Abstract Info:** DERABS C88-209106 DERC88-209106



Nominate



this for the Gallery...

© 1997-2004 Thomson

[Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#)

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-145287

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)6月17日  
C 07 F 7/08 8018-4H  
G 03 C 1/68 3 1 1 7267-2H  
// C 08 F 30/08 MNU 8319-4J 審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 トリフェニルシリル基を有する新規な不飽和化合物

⑯ 特 願 昭61-291297

⑰ 出 願 昭61(1986)12月6日

⑱ 発 明 者 内 田 欣 吾 大阪府池田市神田4丁目12番16号

⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑳ 指定代理人 工業技術院 大阪工業技術試験所長

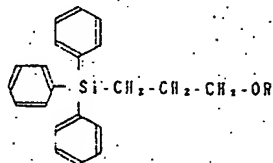
日 月 年 日

1. 発明の名称

トリフェニルシリル基を有する新規な不飽和化合物

2. 特許請求の範囲

下記一般式で示されるトリフェニルシリル基を有する不飽和化合物。



但し、式中Rはアクリロイル基、メタクリロイル基、アリルオキシカルボニル基、アリル基である。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明はトリフェニルシリル基を有する新規な不飽和化合物に関し、より詳細には優れた透

明性と高い屈折率を有するポリマーを与えるラジカル重合性モノマーに関する。

〔従来技術〕

従来、光学用プラスチック材料としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート (C R - 39) などが提案されているが、ポリメタクリル酸メチルやポリカーボネートはいずれも線状ポリマーで熱可塑性であるため、切削、磨き加工等が困難であった。

また、C R - 39樹脂はその屈折率が1.50と低く、レンズとして用いると中心厚、コバ厚が大きくなる欠点があった。そのため3次元の網目構造を有する高屈折率の光学用プラスチック材料が求められ、数多くの特許が提案されている。

屈折率を上げるためには、芳香環、臭素などのハロゲン原子の導入が常法として用いられていたが、黄変色の着色が付き易い、耐候性が良くない等の欠点があった。

一方、ケイ素を含むポリマーは一般に耐熱性、

BEST AVAILABLE COPY

特開昭63-145287(2)

耐候性、に優れ、透明性も高い。我々は、これを光学用プラスチックに応用すべく、屈折率を高める成分として芳香環を導入し、ケイ素と重合基を含む新規化合物を合成した。この新規モノマーは、汎用のCR-39モノマー、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等の汎用モノマーとも共重合可能で、重合体の高屈折率化が可能であり、レンズ、プリズム等の光学材料として好適であることを見だし本発明を完成した。

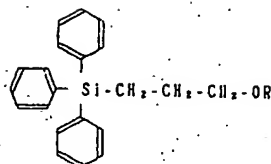
〔発明の目的〕

本発明の目的は、トリフェニルシリル基を有する単官能性の不飽和化合物を提供することにある。

〔発明の構成〕

上記目的を達成する本発明のトリフェニルシリル基を有する単官能性の不飽和化合物は、下記一般式で示される。

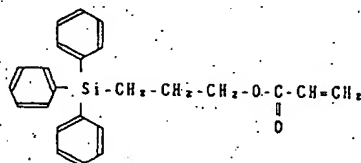
(本頁以下余白)



但し、式中Rはアクリロイル基、メタクリロイル基、アリルオキシカルボニル基、アリル基である。

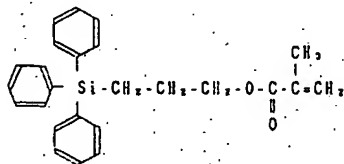
本発明のトリフェニルシリル基を有する新規な不飽和化合物を具体的に示すと下記化合物番号で示されるものがあげられる。

(1) 3-アクリロイルオキシプロピルトリフェニルシラン



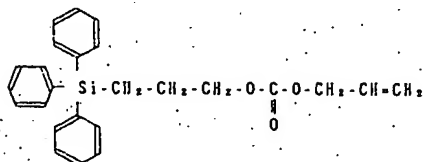
(G-1)

(2) 3-メタクリロイルオキシプロピルトリフェニルシラン



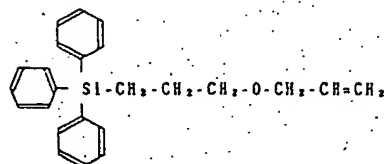
(G-2)

(3) 3-アリルオキシカルボニルオキシプロピルトリフェニルシラン



(G-3)

(4) 3-アリルオキシプロピルトリフェニルシラン

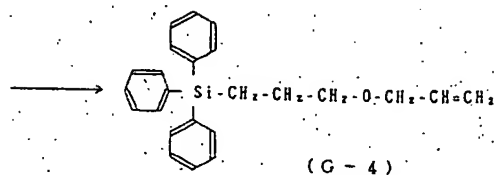
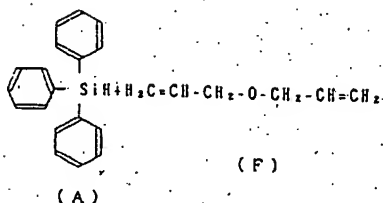
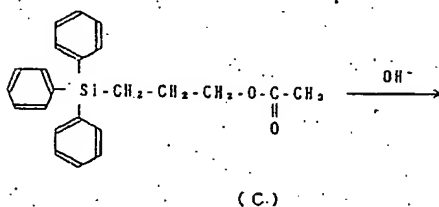
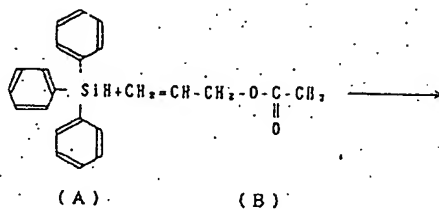


(G-4)

かかるトリフェニルシリル基を有する不飽和化合物は、下記反応式で示すようにして製造される。

製造法1. 3-アクリロイルオキシプロピルトリフェニルシラン (G-1)、3-メタクリロイルオキシプロピルトリフェニルシラン (G-2)、3-アリルオキシカルボニルオキシプロピルトリフェニルシラン (G-3) は、市販のトリフェニルシラン (A) と酢酸アリル (B) との付加体 (C) をアルカリで加水分解して得た3-ヒドロキシプロピルトリフェニルシラン (D) にアクリル酸クロリド (E-1)、メタクリル酸クロリド (E-2)、クロルギ酸アリル (E-3) を、ピリジン、トリエチルアミン

などの脱塩酸剤の存在下に各々反応させることにより製造される。

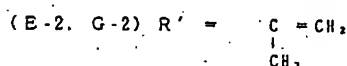
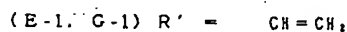
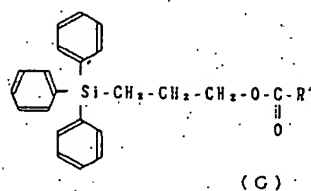
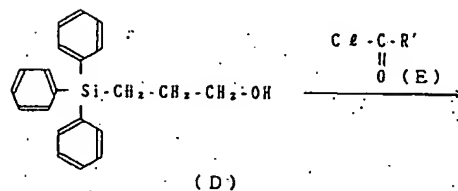


得られたトリフェニルシリル基を有する不飽和化合物は、無色透明の液体、または低融点の固体であり、共重合剤と混合するのに都合が良く、また低温から重合を始められるので、それだけ製品の重合体に歪みを残さない利点がある。

(発明の効果)

かかる本発明のトリフェニルシリル基を有す

特開昭63-145287(3)



製造法 2. 3-アリルオキシプロピルトリフェニルシラン (G-4) は、(A) をジアリルエーテル (F) に付加させて製造される。

る不飽和化合物は、いずれも新規化合物である。そしてベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカボネート等の通常のラジカル重合開始剤によってメチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、プロモフェニルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、トリス(2-メタクリロキシエチル)イソシアヌレートなどのメタクリル酸エステル類、フェニルアクリレート、プロモフェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、トリス(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレートなどのアクリル酸エステル類、ジアリルフタレート、ジアリリソフタレート、ジアリルテレフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどのアリルエステル類、またはスチレン、クロロスチレン、プロモスチレンなどの

BEST AVAILABLE COPY

芳香族オレフィン類と共重合することができ、得られた本発明の新規化合物を含む重合体は高い屈折率と透明性を有し、光学用プラスチックとして好適である。以下、本発明の実施例を述べる。

#### 〔実施例〕

##### 実施例 1

3-アクリロイルオキシプロピルトリフェニルシラン (G-1) の製造

触媒として 0.1 N 塩化白金酸の 2-プロパノール溶液を添加した 58.1 g (581 ミリモル) の過剰の酢酸アリル (B) 中に、40 g (15.4 ミリモル) のトリフェニルシラン (A) を加え 3 時間室温で攪はんした。赤外吸収スペクトルで  $2100\text{cm}^{-1}$  の SiH の吸収が消失し、反応が完結したのを確認後、過剰の (B) を減圧下留去、さらにその残渣をカラム精製して 51.1 g (14.2 ミリモル) の 3-アセトキシプロピルトリフェニルシラン (C) を製造した (収率 92.2%)。

(C) 32.9 g (91.4 ミリモル) を 1 N の炭酸ソ

ーダ、エタノール溶液に加え 70~80℃ で 3 時間加熱し、加水分解して 3-ヒドロキシプロピルトリフェニルシラン (D) を 27.7 g (87.1 ミリモル) 得た (収率 95.4%)。乾燥不活性ガス (アルゴン) で置換したフラスコ中に乾燥ベンゼン 250 ml を入れ、これに (D) 5.0 g (15.7 ミリモル)、トリエチルアミン 1.9 g を溶解した。これにアクリル酸クロリド 1.6 g (17.7 ミリモル) を溶かした 50 ml のベンゼン溶液を徐々に加えた。滴下終了後、室温下 6 時間攪はん後、反応液を 0.5 N 塩酸、水、1 N 炭酸ソーダ、水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。ベンゼンを留去後、残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル/ベンゼン) で精製した。これにより白色結晶の 3-アクリロイルオキシプロピルトリフェニルシラン 5.1 g (13.7 ミリモル) を得た (収率 87.3%)。結果を第 1 表に示す。

また、(G-1) の元素分析値、特性赤外吸収および NMR スペクトルデータを第 2 表に示した。

##### 実施例 2

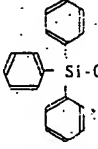
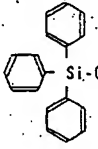
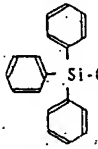
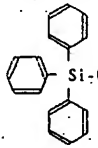
化合物 (G-2)、(G-3) の製造

実施例 1 と同様な方法で、化合物 (G-2)、(G-3) を製造した。製造条件および結果を下記第 1 表に示す。なお化合物 (G-3) の製造には脱塩酸剤にピリジンを用いた。

(G-2)、(G-3) の元素分析値、特性赤外吸収および NMR スペクトルデータを第 2 表に示した。

(本頁以下余白)

第 1 表

化 合 物 G	形状 (収率%)	原料化合物と量	脱塩酸剤と量
 (G-1)	白色結晶 融点91~93℃ 5.1g (13.7ミリモル) (87.3 %)	(D) 5.0 g (15.7ミリモル) アクリル酸クロリド (E-1) 1.6 g (17.7ミリモル)	トリエチルアミン 1.9 g (18.8ミリモル)
 (G-2)	無色透明 液 体 9.82g (25.4ミリモル) (90.0 %)	(D) 9.0 g (28.3ミリモル) メタクリル酸クロリド (E-2) 3.3 g (31.5ミリモル)	トリエチルアミン 3.4 g (33.7ミリモル)
 (G-3)	白色結晶 融点70~71℃ 5.45g (13.6ミリモル) (95.5 %)	(D) 4.5 g (14.2ミリモル) クロロ酢酸アリル (E-3) 1.88 g (15.6ミリモル)	ピリジン 1.35 g (17.0ミリモル)
 (G-4)	無色透明 液 体 (80.3 %)	実施例3に記載	

## 実施例3

3-アリルオキシプロピルトリフェニルシラン (G-4) の製造

触媒として0.1N塩化白金酸の2-プロパノール溶液を添加した18.3g (187ミリモル) の過剰のジアルキルエーテル (F) 中に、16g (62.3ミリモル) のトリフェニルシラン (A) を加え3時間室温で撹はんした。赤外吸収スペクトルで2100 $\text{cm}^{-1}$ のSiHの吸収が消失し、反応が完結したのを確認後、過剰の (F) を減圧下留去、さらにその残渣をカラム精製して16.5g (50.0ミリモル) の3-アリルオキシプロピルトリフェニルシラン (G-4) を製造した (収率80.3%)。

(G-4) の元素分析値、特性赤外吸収およびNMRスペクトルデータを第2表に示した。

(本頁以下余白)

## 第 2 表 (1)

(G-1)

元素分析値

測定値 C 77.41% H 6.48%

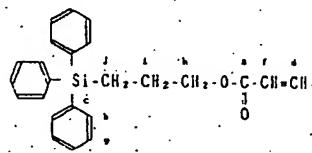
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si}$  として

計算値 C 77.38% H 6.49%

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  1725(C=O), 1630, 1620, 1430(Si-Ph), 1410, 1190, 1110, 980, 810, 730, 700

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\text{ppm}$  1.37-1.45(2H, m, Si-CH<sub>2</sub>-), 1.75-1.95(2H, m, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.15(2H, t, J=6.5Hz, O-CH<sub>2</sub>-), 5.81(1H, d, J=10.2Hz, =CHH(E)), 6.10(1H, dd, J=17.2, 10.2Hz, -CH=), 6.38(1H, d, J=17.2Hz, =CHH(Z)), 7.3-7.7(15H, m, 芳香族プロトン)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\text{ppm}$



(G-1)

a 166.1, b 135.6, c 134.7, d 130.3, e 129.5, f 128.6,

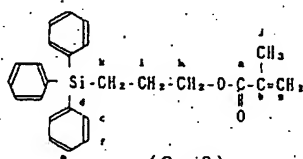
g 127.9, h 66.9, i 23.4, j 9.4

BEST AVAILABLE COPY

特開昭63-145287(6)

第 2 表 (2)

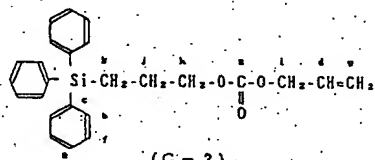
(G-2)  
 元素分析値 測定値 C 77.72% H 6.74%  
 $C_{21}H_{24}O_2Si$ として  
 計算値 C 77.68% H 6.78%  
 IR (KBr)  $cm^{-1}$  1720(C=O), 1635(C-CH<sub>3</sub>), 1430(Si-Ph), 1160, 1110, 1040, 730, 700, 680  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ppm 1.36-1.45(2H, m, Si-CH<sub>2</sub>-), 1.76-1.90(2H, m, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.93(3H, s, -CH<sub>3</sub>), 4.14(2H, t, J=6.5Hz, O-CH<sub>2</sub>-), 5.55(1H, t, J=1.6Hz, =CHH(Z)), 6.08(1H, s, =CHH(E)), 7.30-7.37(9H, m, 芳香族プロトン), 7.48-7.55(6H, m, 芳香族プロトン)  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ppm



(G-2)  
 a 167.0, b 135.8, c 135.6, d 134.7, e 129.6, f 128.0,  
 g 125.6, h 66.9, i 23.5, j 18.3, k 9.4

第 2 表 (3)

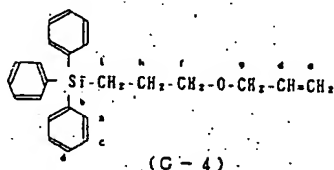
(G-3)  
 元素分析値 測定値 C 74.60% H 6.47%  
 $C_{21}H_{24}O_2Si$ として  
 計算値 C 74.59% H 6.51%  
 IR (KBr)  $cm^{-1}$  1750(C=O), 1430(Si-Ph), 1260, 1110, 960, 730, 700, 510, 480  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ppm 1.36-1.45(2H, m, Si-CH<sub>2</sub>-), 1.76-1.91(2H, m, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.13(2H, t, J=6.7Hz, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.60(2H, ddd, J=7.1, 5.1Hz, O-CH<sub>2</sub>-CH=), 5.26(1H, ddd, J=11.1, 5.1, 3.8Hz, =CHH(E)), 5.35(1H, ddd, J=17.1, 3.1Hz, =CHH(Z)), 5.91(1H, ddt, J=17.1, 1.7Hz, -CH=), 7.25-7.41(9H, m, 芳香族プロトン), 7.49-7.53(6H, m, 芳香族プロトン)  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ppm



(G-3)  
 a 155.0, b 135.6, c 134.6, d 131.7, e 129.6, f 128.0,  
 g 118.7, h 70.4, i 68.3, j 23.5, k 9.3

第 2 表 (4)

(G-4)  
 元素分析値 測定値 C 80.45% H 7.31%  
 $C_{21}H_{24}OSi$ として  
 計算値 C 80.40% H 7.31%  
 IR (film)  $cm^{-1}$  1430(Si-Ph), 1110(C-O-C), 1000, 730, 710, 700  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ppm 1.35-1.44(2H, m, Si-CH<sub>2</sub>-), 1.65-1.85(2H, m, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.42(2H, t, J=6.7Hz, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.92(2H, dt, J=5.7, 1.3Hz, O-CH<sub>2</sub>-CH=), 5.15(1H, ddt, J=10.5, 1.6, 1.3Hz, =CHH(E)), 5.25(1H, ddt, J=17.2, 1.6, 1.3Hz, =CHH(Z)), 5.85(1H, ddt, J=17.2, 10.5, 5.7Hz, -CH=), 7.20-7.40(9H, m, 芳香族プロトン), 7.45-7.60(6H, m, 芳香族プロトン)  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ppm



(G-4)  
 a 135.6, b 135.1, c 129.4, d 127.8, e 116.5, f 73.0,  
 g 71.7, h 24.3, i 9.5

BEST AVAILABLE COPY